

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-067982

(43)Date of publication of application : 10.03.1998

(51)Int.Cl. C09K 5/00
C09K 5/00
C09K 3/00

(21)Application number : 09-169860 (71)Applicant : BASF AG

(22)Date of filing : 26.06.1997 (72)Inventor : MESZAROS LADISLAUS
SCHRIMPF HANS
PFITZNER KLAUS DR

(30)Priority

Priority number : 96 19625692 Priority date : 27.06.1996 Priority country : DE

(54) NONFREEZING CONCENTRATE CONTAINING NO SILICATE, BORATE AND NITRATE AND READILY APPLICABLE COOLING COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain nonfreezing concentrate to which all kinds of metals used in engines, particularly aluminum, are corrosion-resistant, and is useful in motor cars and the like by admixing prescribed amounts of a specific carboxylate salt and a hydrocarbon triazole and the like to an alkylene glycol (derivative).

SOLUTION: This is a nonfreezing concentrate free from silicate, borate and nitrate and comprises an alkylene glycol, for example, ethylene glycol, or its derivative, as a base material, (A) 0.05-10wt.% (based on the whole amount of the concentrate) of one or more alkali metal or (substituted) ammonium salts of a 3-16C carboxylic acid such as pentanoic acid or suberic acid and (B) 0.01-(3wt.% of one or more hydrocarbon triazole and/or hydrocarbon thiazole, particularly benzotriazole and/or toltriazole, in addition, preferably (C) 1wt.% of a hard water stabilizer, for example, polyacrylic acid. This nonfreezing concentrate is admixed to water in an amount of 10-90wt.% to give a water-based coolant composition.

(10)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-67982

(43)公開日 平成10年(1998)3月10日

(51)Int.CL ⁶ C 09 K 6/00 3/00	該別公号 1 0 1 1 0 2	序内整理番号 F 1 C 09 K 6/00 3/00	F 1 0 1 1 0 2	技術表示箇所
--	------------------------	--------------------------------------	---------------------	--------

検索請求 未請求 請求項の数12 O.L. (全 6 頁)

(21)出願人番号 特願平-103960	(71)出願人 500001212 ピースエスエフ アクテングゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハーヴ エン カールーポッシュユーストラー セ 38
(22)出願日 平成9年(1997)6月26日	(72)発明者 ラディスラウス メスツアロス ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハーヴ エン ロンドナー リング 72
(31)優先権主張番号 1 9 6 2 5 6 9 2 . 5	(72)発明者 ハンス シュリムブ ドイツ連邦共和国 ムターシュタット ズ デーテンシュトラーセ 3
(32)優先日 1996年6月27日	(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名) 墨跡頁に続く
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)	

(54)【発明の名称】珪酸塩、ホウ酸塩および硝酸塩不含の不凍液組成物および該不凍液組成物を含有する直ちに使用可能な冷媒組成物。

(57)【要約】

【評価】 硅酸塩、ホウ酸塩および硝酸塩不含の不凍液組成物および該不凍液組成物を含有する直ちに使用可能な冷媒組成物。

【解決手段】 本発明の不凍液組成物は、アルキレンゲリコールまたはその誘導体を基礎とし、かつ(1)アルカリ金属塩、アンモニウム塩または置換アンモニウム塩の形でのカルボン酸および(2)炭化水素チアゾールを含有する。

【効果】 エンジンを製造する際に使用された全ての金属の腐食に対する十分な保護が得られる。

(2) 特開平 10-67982

- 1 【特許請求の範囲】
 【請求項 1】 硅酸塩、ホウ酸塩および硝酸塩不含有の不凍結液において、アルカリエンクリコールまたはその誘導体を基録とし、かつ(ア)アルカリ金属塩、アンモニウム塩または置換アンモニウム塩の形での炭素原子数3～16の少なくとも1つのカルボン酸、濃縮液の全量に対して0.01～1.0重量%および(イ)少なくとも1つの炭化水素トリアゾールおよび/または炭化水素チアゾール、溶存ベンゾトリアゾールおよび/またはトルトリアゾール、濃縮液の全量に対して0.1～3重量%を含有することを特徴とする、硅酸塩、ホウ酸塩および硝酸塩不含有の不凍結液。
- 【請求項 2】 付加的に無機酸の他の塩を含有しない、請求項1に記載の濃縮液。
- 【請求項 3】 成分(a)が少なくとも2つのカルボン酸の混合物である、請求項1または2に記載の濃縮液。
- 【請求項 4】 成分(a)が2つのジカルボン酸の混合物、特に2つの脂肪族ジカルボン酸の混合物である、請求項3に記載の濃縮液。
- 【請求項 5】 成分(a)が2つのモノカルボン酸との混合物、特に1つの脂肪族モノカルボン酸と1つの芳香族者カルボン酸との混合物である、請求項3に記載の濃縮液。
- 【請求項 6】 成分(a)がモノカルボン酸とジカルボン酸との混合物、特に分枝鎖状脂肪族モノカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸との混合物である、請求項3に記載の濃縮液。
- 【請求項 7】 付加的に、少なくとも1つの四級化されたミダゾール、濃縮液の全量に対して2重量%までを含有する、請求項1から6までのいずれか1項に記載の濃縮液。
- 【請求項 8】 付加的に、無機酸、特にカルボン酸の少なくとも1つの可溶性マグネシウム塩、濃縮液の全量に対して2重量%までを含有する、請求項1から7までのいずれか1項に記載の濃縮液。
- 【請求項 9】 付加的に、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、アクリル酸マレイン酸コポリマー、ポリビニルビロリドン、半ビニルイミダゾール、ビニルビロリドンビニルイミダゾールコポリマーおよび/または不飽和カルボン酸とオレイン酸とのコポリマーを基録とする硬水安定剤を濃縮液の全量に対して1重量%まで含有する、請求項1から8までのいずれか1項に記載の濃縮液。
- 【請求項 10】 pHが7～10である、請求項1から9までのいずれか1項に記載の濃縮液。
- 【請求項 11】 エチレンクリコールまたはエチレンクリコール少なくとも9.5重量%を含有するアルカリエンクリコールの混合物を基録とする、請求項1から10までのいずれか1項に記載の濃縮液。
- 【請求項 12】 凍結点が低下された直ちに使用可能な氷性冷却液組成物において、水および請求項1から10までのいずれか1項に記載された濃縮液10～90重量%を含有することを特徴とする、直ちに使用可能な氷性冷却液組成物。
- 2 【発明の詳細な説明】
 【0001】
 【発明の属する技術分野】本発明は、本質的に炭化水素トリアゾールおよび/または炭化水素チアゾールとともにカルボン酸の塩を含有する抑制物質組合せ物が含まれるアルカリエンクリコールまたはその誘導体を基録とする新規の不凍液、ホウ酸塩および硝酸塩不含有の不凍結液に関する。また、本発明は、前記不凍結液を含有する直ちに使用可能な氷性冷却液組成物にも関する。
- 【0002】
 【従来の技術】例えば自動車における内燃機関の冷却液のための不凍液には、一般に、アルカリエンクリコール、特にエチレンクリコールまたはプロピレンクリコールが主成分として含有されている。冷却システムにおける使用のために、これらは、水で希釈されており、また、製に対する保護だけでなく、良好な熱放散を提供することが要求されている。しかしながら、アルカリエンクリコール/水の混合物は、内燃機関の作業温度で傷めて興奮性があり、結果として、広いタイプの興奮、例えは点火、クレバース震食、煮沸またはキャビテーションに対して冷却システム中に停滞する確率の増加およびその後を十分に保護することが必要である。極めて多数の個々の化学薬品は、既に、この様な冷却システムにおける腐食防止剤としての使用のための従来技術から公知である。
- 【0003】熱伝達管に対する温度応力、圧力、流量および粘度の選択に関する限り、現代の内燃機関における運転条件は、今日では、冷却液の腐食防止能力に対して従来の場合よりも更に大きな要求がなされている。更に、真鍮、軟質ハンダ、スチールおよびねじねじ等、アルミニウムの合金のようないくつかの材料も、ますます新しい範囲に使用されている。最近の特許文献には、結果として、古くから知られた活性物質の較差な組合せ物の多数の配列が含まれており、それら作用の特徴などをベクトルを有していることが主張されている。
- 【0004】例えは欧州特許第2 944 0号明細書(1)には、アルミニウム合金を点貯から保護するための液体アルコール系濃縮液下記の脂肪族一級性C₂～C₆酸の組、二環性C₆～C₁₄～炭化水素酸の塩および有機酸物質調製物としての炭化水素トリアゾールの組合せ物が記載されている。アルカリ金属塩珪酸、アルカリ金属硫酸、アルカリ金属安息香酸、アルカリ金属脂肪酸およびアルカリ金属モリブデン酸塩および/または水素化カルバゾールのような他の市販の抑制物質を同時に使用することが付加的に推奨されている。
- 【0005】欧洲特許出願公開第3 080 37号明細書

特開平10-67982

4

(3)

3

(2)には、特に自動車ラジエーター用の不凍組成物が開示されており、就不凍組成物は、水溶性液体アルコール系深冷点降下剤、C_n-C_m-脂肪族一塩基性酸の組合せ物を含有し、この場合、この組成物は、電気化学的測定の結果から導き出されるように、特に点食から金属を保護している。この文獻の場合は、他の市販の抑制物質、例えばアルカリ金属炭酸塩およびアルカリ金属モリブデン酸塩を使用することが可能である。

【0006】英國特許第1004259号明細書(3)には、ベンゾソトリゾールのようないわゆる化水素トリゾールと、例えばアミン塩の形でのセバパン酸のようないカルボン酸との組合せ物が腐食防止剤として開示されている。他の無機抑制物質、例えはホウ砂の使用を同時に使用することも記載されている。

【0007】欧洲特許出願公開第035834号明細書(4)には、トリゾール、アルカリ金属ホウ酸塩、アルカリ金属安息香酸塩、アルカリ金属珪酸塩およびC₁～C₁₁一カルボン酸のアルカリ金属塩を含有する腐食防止剤が開示されている。

【0008】米国特許第4587028号明細書(5)には、腐食防止剤として、アルカリ金属安息香酸塩、アルカリ金属硝酸塩およびC₁～C₁₁一カルボン酸のアルカリ金属塩を含有する珪酸塩不含の不凍組成物が開示されている。

【0009】欧洲特許第251480号明細書(6)には、腐食防止剤が、アルキル安息香酸またはその塩、一塩基性脂肪酸C₁～C₁₁、またはその塩および化水素トリゾールである不凍組成物が開示されている。また、アルカリ金属のホウ酸塩、珪酸塩、硝酸塩もしくはモリブデン酸塩のような他の抑制物質を同時に使用することも推奨されている。

【0010】欧洲特許出願公開第369100号明細書(7)には、アルコール系深冷点降下剤として90:10の割合でエチレングリコールおよびエチレングリコールを含有する冷却液組成物中の使用のための腐食防止剤としてのアカニ二酸、ドケカンニ酸およびトリトリゾールの混合物が開示されている。

【0011】ホウ酸塩が、熱表面応力下にアルミニウムのための腐食保護に対する新しい効果を有することがあることは公知である。珪酸塩が存在している場合には、前記の効果は発生しない。従って、前述条件下では、ホウ酸塩および珪酸塩は平衡比で存在する。珪酸塩対ホウ酸塩の比が低すぎる場合、全組合物の腐食防止作用は弱まっている。また、十分に量の冷却液組成物中の珪酸塩の当量の不足は、使用するにつれて、不活性珪酸塩変性物の沈殿の結果として、例えば不適当な珪酸塩安定化の結果として生じることがあり、この場合、可逆性珪酸塩の割合の減少をもねいてしまう。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、前記種類の選択性無機抑制物質なしに、即ち、無機酸の塩、殊にアルカリ金属ホウ酸塩およびアルカリ金属珪酸塩なしに効果的であり、エンジンを製造する際に使用された全ての金属、しかし亦高い熱表面応力下でのアルミニウムの腐食に対する十分な保護を提供する冷却液組成物のための抑制物質系を提供することである。

【0013】

- 10 【課題を解決するための手段】前記課題は、アルカリエンゲリコールまたはその誘導体を基礎とし、かつ(a)アルカリ金属塩、アンモニウム塩または液換アンモニウム塩の形での炭素原子数3～16の少なくとも1つのカルボン酸、濃縮度の全量に対して0.05～1(重量%)、有利に0.1～1.5(重量%)および(b)少なくとも1つの化水素トリゾールおよび/または液換水素トリゾール、純度ベンゾソトリゾールおよび/またはトルトリゾール、濃縮度の全量に対して0.01～3(重量%)、有利に0.05～1(重量%)を含有する珪酸塩、ホウ酸塩および珪酸塩不含の不凍液組成物によって達成されることが見出された。

【0014】1つの有利な実施態様の場合、新規不凍液組成は、効果的な腐食防止剤である無機酸のいかなる塩も全く含有していない。特に、既不凍液組成は、アルカリ金属硝酸塩、アルカリ金属モリブデン酸塩およびアルカリ金属尿素酸塩を含有していない。

【0015】もう1つの有利な実施態様の場合、成分(a)は、少なくとも2つのカルボン酸の混合物である。前記混合物が、例えは2つのカルボン酸を含有する場合、これらのカルボン酸の重量比は、通常、1:0.9～9:9、1、有利に9:9.7～9.7:3である。

【0016】(a)は、特に有利に2つのジカルボン酸、特に2つの脂肪族ジカルボン酸である。

【0017】また、(a)は、特に有利に2つのモノカルボン酸の混合物、殊に1つの脂肪族カルボン酸と1つの芳香族モノカルボン酸との混合物である。

【0018】また、(a)は、特に有利に、モノカルボン酸とジカルボン酸との混合物、特に分枝鎖状脂肪族者カルボン酸と脂肪族ジカルボン酸との混合物である。

46 【0019】特に適当なジカルボン酸は、炭素原子数4～16のもの、特に炭素原子数8～12のものであり、例えはベリン酸、アゼライン酸、セバパン酸、ウンデカン二酸、ドケカン二酸、ジシクロヘンタジエンジカルボン酸、フタル酸およびテラフェノール酸である。

【0020】特に適当な複数脂肪族モノカルボン酸および分枝鎖状脂肪族モノカルボン酸は、炭素原子数5～12のものであり、例えはヘンタノ酸、ヘキサン酸、オクタン酸、ノナノ酸、デカノ酸、ウンデカノ酸、ドデカノ酸、2-エチルヘキサン酸およびイソノナン酸である。

56 【0021】特に適当な芳香族モノカルボン酸は、炭素

特開平10-67982

(4)

5

原子数7～16のもの、特に安息香酸、側鎖中に炭素原子1～8個を有するアルキル安息香酸、例えば α -メチル安息香酸、 α -メチル安息香酸もしくは α -メチル安息香酸およびヒドロキシ芳香族モノカルボン酸、例えば α -ヒドロキシ安息香酸、 α -ヒドロキシ安息香酸もしくは α -ヒドロキシ安息香酸および α -（ヒドロキシメチル）安息香酸、 α -（ヒドロキシメチル）安息香酸もしくは α -（ヒドロキシメチル）安息香酸である。

【0022】前記カルボン酸は、そのアルカリ金属塩の形態にナトリウム塩もしくはカリウム塩あるいはアンモニウム塩もしくは還元アンモニア塩（アミニン）、例えばアルキルアミンもしくはトリアルカノールアミンとの塩で存在している。

【0023】本発明により使用することができるカルボン酸は、一般に、カルボン酸および場合によってはヒドロキシ基以外の官能基を有していない。前記カルボン酸は、多くともエーテル類および、またはカルボニル官能基を有することがある。しかしながら、前記カルボン酸は、ハログンまたはニトロもしくはアミノのような置換官能基を有してはならない。

【0024】新規の珪藻土、ホウ酸塩および硝酸塩不含の不凍液組成は、付加的に、硫酸組成物に対して2重量%までの量、特に0.01～1重量%で腐食防止剤を含有しているよく、この場合、前記抑制物質は、少なくとも1つの四級化されたミダゾールを含有している。この種の四級化されたミダゾールは、ドツ池邦共和国特許第19605509号明細書に記載されている。これについての例は、塩化ベンジル、臭化ベンジル、塩化メチル、臭化メチル、塩化チオル、臭化エチル、塩化ジエチルまたは特に硫代ジエチルで四級化された1-メチルイミダゾール、1-エチルエチミダゾール、1-(β -ヒドロキシメチル)イミダゾール、1、2-ジメチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、ベニズイミダゾールおよび特にリビニルイミダゾールである。

【0025】新規の珪藻土、ホウ酸塩および硝酸塩不含の不凍液組成は、更に付加的に、硫酸組成物に対して2重量%までの量、特に0.01～1重量%の量で腐食防止剤を含有しているよく、この場合、前記抑制物質は、有機酸、特にカルボン酸の少なくとも1つの可逆性マグネシウム塩を含有している。この種のマグネシウム塩の例は、ベンゼンスルホン酸マグネシウム、メタニスルホン酸マグネシウム、脂肪酸マグネシウムおよびプロピオ酸マグネシウムである。

【0026】更に、前記抑制物質成分には、例えば常用の量でのヒドロカルバゾールを使用することも可能である。

【0027】全腐食防止成分は、濃縮液の全量に対して1.5重量%まで、特に10重量%までを構成することがあり、この場合、個々の成分の濃度は、10重量%

まで、特に5重量%までである。

【0028】その上更に、新規の珪藻土、ホウ酸塩および硝酸塩不含の不凍液組成は、付加的に、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、アクリル酸マレイン酸コポリマー、ポリビニルビロリドン、ポリビニルイミダゾール、ビニルビロリドンビニルイミダゾールコポリマーおよびまたは不飽和カルボン酸とオレインとのコポリマー、濃縮液の全量に対して1重量%まで、特に0.01～0.1、5重量%を含有しているともい。

10 【0029】新規の珪藻土、ホウ酸塩および硝酸塩不含の不凍液組成のpHは、通常7～10、有利に7.5～9.5、特に8.0～9.0である。望ましいpHは、通常、調製物へのアルカリ金属ヒドロキシド、アンモニアまたはアミンの添加によって調整され、この場合、固体の水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム水溶液を用いることは、調製の目的に特に適している。

【0030】脂肪族もしくは芳香族のモノカルボン酸およびまたはジカルボン酸は、有利に、自動的に留まし15 いわゆる絶縁に調節するために、既に相応するアルカリ金属層の形で添加されているが；しかし、有利カルボン酸を抽出し、次にアルカリ金属ヒドロキシド、アンモニアまたはアミンで中和し、かつ望ましいpH範囲に調節することも可能である。

【0031】通常、新規の不凍液組成が主要成分（通常、少なくとも8.0重量%、特に少なくとも9.0重量%）を構成する液体アルコール系沸騰点降下剤は、アルキレンゲリコールまたはその誘導体、特にプロピレンゲリコールおよび特にエチレンゲリコールが適している。

20 しかししながら、高級グリコールおよびグリコールエーテルも適しており、この場合、例えばエチレンゲリコール、ジプロピレンゲリコールおよびグリコールのモノエーテル、例えばエチレンゲリコール、ブロピレンゲリコール、ジエチレンゲリコールおよびジプロピレンゲリコールのメチルエーテル、エチルエーテル、ブロピルエーテルおよびブチルエーテルである。また、開封グリコールとグリコールエーテルとの混合物を使用することも可能である。有利に、エチレンゲリコール単独またはエチレンゲリコール少なくとも9.5重量%を有するアルキレンゲリコール、即ち、エチレンゲリコール、ブロピレンゲリコール、高級グリコールおよびまたはグリコールエーテルの混合物が挙げられる。

【0032】また、本発明は、特に自動車の分野でのラジエーター保護のための水および新規の珪藻土、ホウ酸塩および硝酸塩不含の不凍液組成1.0～9.0重量%、有利に2.0～6.0重量%を含むする沸騰点が低下された直前に使用可能な水性冷卻液組成物に関するものである。

【0033】【実施例】本発明は、本発明の例A、BおよびDと比較例Cとにより説明される。表1は、エチレンゲリコール

(5)

特開平10-67982

8

中の説明による抑制物質混合物の組成を示す。この不凍
濃縮液を水で希釈し、かつ常用の簡易試験を施した。C
は、更に安息香酸塩およびトルトリアソールとともに無
機抑制物質成分の有効量を含有する市販により入手可能
な從来技術の不凍液である。

【0034】例A～Dの組成物の不凍濃縮液の腐食保護率

*能を、ASTM D 4340腐食試験およびMTU
(ドイツ連邦共和国エンジンおよびタービンユニオン
(German Engine and Turbine Union)) の腐食負荷液を
用いて評価した。

【0035】

【表1】

表 1 一 不凍濃縮液の組成

成分	例 C	例 A	例 B	例 D
トルトリアソール	0.105	0.20	0.20	0.26
安息香酸ナトリウム	3.390	—	0.15	—
ホリセ	1.094	—	—	—
硫酸ナトリウム	0.380	—	—	—
硫酸銅ナトリウム	0.510	—	—	—
ホルマリン(5モル%)	0.125	—	—	—
水	1.210	—	—	—
市販濃縮液(例C相当量%)	0.418	—	—	—
アシジン酸ナトリウム	—	0.66	—	—
セバク酸ナトリウム	—	3.66	—	1.79
2-カルボキシベンゼンスルホ酸	—	—	4.11	—
イソクナント酸	—	—	—	3.42
モノノクサンジエチオカルボン酸	1.06になるまでの残量	1.00になるまでの残量	1.00になるまでの残量	1.00になるまでの残量

【0036】アルミニウムに付与された振動によって良好な保
護は、表2中に示された試験結果から明らかである。重
量の増大は、安定保護膜の形成についてのASTM D
4340試験における新規生成物AおよびBに認めら
れ

この場合、調製物Cは、特に、試験条件下での重量
の著しい損失。即ち、材料の剥離を示している。MTU
腐食負荷液の極めて厳しい条件下で、調製物Cは、著
しい減少を示し、一方で、新規生成物A、BおよびDは、明
るい

(6)

特開平10-67982

19

9

らかに良好な保護作用、即ち、材料の僅かな剥離を示し *【り037】
ている。

* [表2]

表 2 - 試験結果

高食試験	例 C	例 A	例 B	例 D
ASTM D 4 340による鋼板 アルミニウム上で の静的荷重試験	重量の変化【一選間につき cm^2 当たりの mg 】			
	-6. 53	+0. 07	+0. 14	-0. 71
MTU熱高食試験 による鋼板アルミ ニウム上で静的 荷重試験	重量の変化【同じ重量の状態当たりの mg 】			
	-214. 8	-16. 5	-23. 5	-52. 8

フロントページの続き

(72)発明者 クラウス ブフィッカナー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
エン リーバーマンショトラーセ 6